УДК 613.6, 666.942.2 **DOI: 10.33042/2522-1809-2024-6-187-259-265**

С.М. Логвінков[1], М.Ю. Іващенко[1], В.М. Шумейко[2], О.А. Максименко[2]

[1] *Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова*
[2] *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

НОВІ ВИКЛИКИ БЕЗПЕКИ ЦЕМЕНТВМІСНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ З НИХ

Розглянуто основні питання науково-технічної проблеми виділень аміаку з матеріалів, що містять цемент і будівельних виробів на їх основі, що є шкідливим фактором для безпеки життєдіяльності людей. Проаналізовано можливі причини проблеми. Відзначено раціональні шляхи зниження впливу аміаку при ініціативній ліквідації основної кількості нітридів заліза у початковий період гідратації цементу із застосуванням спеціальних добавок.

***Ключові слова**: безпека життєдіяльності, будівельні матеріали, безпекові питання, портландцемент, аміак.*

Постановка проблеми

Сучасне будівельне матеріалознавство неможливе без застосування портландцементу, виробів та в'яжучих композицій на його основі. До 2000-х років шкідливість портландцементу розглядалася лише у зв'язку з його можливим потраплянням до організму людини через органи дихання. Відповідний ризик розвитку професійних захворювань був вкрай обмежений, значною мірою стосувався лише персоналу помольних цехів цементних заводів та вантажно-розвантажувальних ділянок на залізобетонних комбінатах.

Боротьба за енергоресурсозбереження інтенсивно реалізується в усьому світі при виробництві портландцементу і з використанням його основного агрегату – обертових печей для випалу цементного клінкеру. Дана обставина обумовлює зміну рецептурно-технологічних параметрів виробництва портландцементу і в його фазовому складі можуть синтезуватися не тільки традиційні клінкерні мінерали (трикальцієвий і двокальцієвий силікати і тверді розчини на їх основі – аліт і беліт, відповідно; трикальцієвий алюмінат та чотирикальцієвий алюмоферит – браунмілерит) та інші сполуки, зокрема шкідливі здоров'ю людини. Такі небажані сполуки можуть утворюватися, наприклад, за рахунок використання як сировинного компонента зворотних посипок для доріг з високим вмістом антиобмерзальних реагентів, амонійних та інших солей, золи теплових електростанцій та шлаків металургійних підприємств. Також небажані з'єднання можуть привноситися до портландцементу за рахунок застосування добавок на помел клінкеру: інтенсифікаторів помелу, зокрема триетаноламіну та триізопропаноламіну; модифікаторів в'яжучих властивостей - шлаків, золи, висушених шламів та інших.

Істотну вигоду цементні заводи одержують за рахунок надання послуг з утилізації відходів інших підприємств. Ефективно утилізуються автомобільні шини, відходи синтетичних тканин, мул станцій водопідготовки, каналізаційні відходи, медичні та прострочені фармацевтичні препарати, біологічно небезпечні та високотоксичні хімічні речовини, компоненти ракетного палива тощо. Утилізовані відходи часто подаються в обертові печі не з основним паливом, а окремо, зазвичай у високотемпературну зону. Відповідно змінюються окислювально-відновні параметри газового середовища та створюються умови для синтезу нетрадиційних сполук у фазовому складі цементного клінкеру. Зазначені обставини зумовлюють широкий асортимент небажаних домішок у фазовому складі портландцементу та збільшують варіативність шляхів проникнення в організм людини: шкірно-резорбтивний (через шкіру та слизові оболонки), пероральний (через шлунково-кишковий тракт – пил та водорозчинні сполуки), інгаляційний (через органи дихання – пил та газоподібні речовини).

Аналіз останніх досліджень і публікацій

З початку 2000-х років стали відзначатись масові випадки виділення аміаку, запах якого найбільш відчутно виходив із свіжоприготовлених цементвмісних розчинів, залізобетонних плит та інших будівельних виробів, виготовлених з використанням портландцементу різних виробників у всьому світі [1-4]. Ця обставина стала новим

© Логвінков С.М., Іващенко М.Ю., Шумейко В.М., Максименко О.А.

викликом безпеки життєдіяльності людей, оскільки аміак належить до шкідливих речовин із задушливою та нейротропною дією. Аміак здатний проникати в організм людини через різні шляхи і негативно впливати на здоров'я, зокрема, при інгаляційному ураженні високими дозами – можливий набряк легень або тяжкі розлади нервової системи. Кумуляційна дія при хронічних інтоксикаціях проявляється виникненням головного болю, порушенням обміну речовин, зниженням артеріального тиску, хронічних уражень органів дихання, розладів нервової системи, а також пригніченням імунної системи та функцій кровотворення [5-6]. Остання обставина вказує на шкідливу дію аміаку у будь-яких, навіть малих концентраціях при його тривалому впливі на організм людини.

Емісія аміаку з цементвмісних матеріалів досі слабко вивчена. До цієї нової проблеми не привернуто ще достатньо уваги наукових дослідників та спеціалістів різного профілю: технологів цементних заводів, інженерів служби охорони праці на підприємствах з виготовлення залізобетонних виробів, представників органів санітарно-гігієнічного контролю житлових та офісних приміщень при прийомі їх в експлуатацію та інших. Саме тому привернення уваги до цієї проблеми актуальне, а дослідження різних проявів виділення аміаку з матеріалів, що містять цемент, має суттєве науково-прикладне значення.

Мета роботи

Розглянути найбільш ймовірне джерело утворення аміаку в портландцементі, проаналізувати можливі шляхи купірування проблеми та обговорити ефективність способу інтенсифікації видалення аміаку на ранніх стадіях гідратації цементвмісних матеріалів. Досягнення поставленої мети сприятиме розгортанню широкомасштабних досліджень проблеми в різних науково-прикладних напрямках, а також розвитку технології будівельних матеріалів, що містять цемент, і забезпеченню заздалегідь заданих властивостей виробам на їх основі.

Виклад основного матеріалу

Аналіз джерел утворення аміаку у портландцементі. Вивчення літературних даних [1-4, 7] дозволило наголосити на єдності думок дослідників про знаходження джерела утворення аміаку у складі портландцементу. Щодо питання хімічної природи джерела та причин знаходження його в портландцементі, – єдиної думки не вироблено. Як перша гіпотеза хімічної природи джерела розглядалися добавки до портландцементу, в яких є сполуки на основі азоту зі ступенем окислення мінус три, тобто тотожному аміаку. Даній обставині сприяв відомий патент США 50-х років минулого століття про застосування карбаміду $CO(NH_2)_2$ як прискорювач твердіння портландцементних композицій, який розкладався в процесі гідратації з утворенням аміаку. Тому стали розглядатися добавки: пластифікатори, регулятори термінів твердіння, біоцидної та іншої специфічної дії на основі сульфованих меламінформальдегідних похідних, аміно- та карбонових кислот ($R_1(NH_2)R_2COOH$ та R_3CONH_2, відповідно) та інші. При цьому з розгляду виключали добавки на основі сполук, в яких азот знаходиться в ступені окислення плюс три і плюс п'ять (наприклад, нітрити і нітрати), так як у складі портландцементу немає хімічних сполук для відновлення азоту до ступеня окислення мінус три, що проявляється у аміаку. Зазначена гіпотеза не пояснює достатньої потужності у джерела утворення аміаку, здатної підтримувати його емісію з готових будівельних виробів на основі портландцементу протягом тривалого часу та концентраціях, достатніх для органолептичної ідентифікації. Ця обставина пояснюється малим вмістом азоту у складі таких добавок-модифікаторів і застосуванням їх у дуже обмежених концентраціях у складі цементвмісних композицій, наприклад, сучасні супер- і гіперпластифікатори становлять соті та тисячні частки відсотка від маси портландцементу.

Інші гіпотези при аналізі шляхів попадання значних кількостей азотовмісних сполук до складу портландцементу на різних технологічних стадіях його виготовлення:

1. З сировиною;

2. З утилізованими матеріалами, що подаються як вторинні енергетичні ресурси у високотемпературні зони обертових печей випалу цементного клінкеру;

3. Інтенсифікатори помелу клінкеру разом із композиційними добавками.

У першій групі особлива увага звернена на повторно використовувані піщані суміші для посипання доріг з високим вмістом амонійних солей та інших азотовмісних антиобмерзальних реагентів. Проте, гіпотеза не пояснює відсутність сезонного характеру у емісії аміаку, що спостерігається, і, навпаки, прояв із цементів, виготовлених у країнах жаркого клімату, в яких подібні сировинні компоненти не застосовуються. Крім того, азотовмісні реагенти в сировинній шихті проходять повний цикл випалу і повинні значною мірою розкладатися до газоподібних продуктів ще в зоні підігріву обертальної печі, отже, значною мірою вони видаляються разом з димовими газами.

Утилізовані при випалу матеріалів (група 2) диференціюють при аналізі на: що змінюють парціальний тиск кисню в газовому середовищі і що привносять значну кількість азотовмісних сполук. До перших відносять, зокрема, відходи гумотехнічної промисловості, так як вони мають значний коксовий залишок і здатні змінити окислювальний режим випалу на слабко відновний. До інших відносять відходи синтетичних тканин (наприклад, арамідних), у тому числі з високим вмістом азотних барвників, а також залишки мулу, компоненти ракетних палив та інші речовини, що містять значну кількість азоту у своєму складі. Кожна з цих груп матеріалів, що утилізуються, розглядаються окремо, не пояснює причин утворення джерел емісії аміаку і у вигляді яких хімічних сполук азоту забезпечується стабільність їх існування у фазовому складі портландцементу до моменту його гідратаційного твердіння.

У групі 3 розглядалися інтенсифікатори помелу цементного клінкеру з високим вмістом алканоламінів, зокрема, похідних триетиламіну та тризопропаноламіну; добавки на помел клінкеру у вигляді золи шлаків металургійних виробництв та золи теплових електростанцій з високим вмістом хемосорбованих сполук азоту, а також пуцоланові добавки для виготовлення композиційних в'яжучих на основі портландцементу. З приводу алканоламінів, як джерела емісії аміаку, є вагомі сумніви. По-перше, вони використовуються лише на окремих заводах; по-друге, їх концентрацію прагнуть обмежити, по-третє, алканоламіни досить стабільні в лужному середовищі, яке створюється при гідратації портландцементу. Добавки на помел і пуцоланові добавки також використовуються не на всіх заводах, і їхня участь в емісії аміаку може виявлятися лише епізодично, тобто вони можуть лише додатковий ефект. Крім того, емісія аміаку наголошується і на портландцементах без добавок.

Лише портландцементи одержувані на заводах, які не займаються утилізацією різних матеріалів і не порушують традиційний окислювальний режим випалу у високотемпературних зонах обертових печей, позбавлені емісії аміаку при гідратації. Крім того, з білих цементів при гідратації також не виділяється аміак. Останні дві обставини дозволили авторам [3-5, 8] взаємопов'язати присутність джерел емісії аміаку в портландцементі з необхідністю наявності: сполук азоту у високотемпературних зонах печі, відновлювальних умов випалу в цих зонах та оксидів заліза в обпалюваному клінкері (в білих цементах залізо та його оксиди є шкідливими компонентами; їх вміст гранично обмежують, на відміну від портландцементу, де вони необхідні для формування браунмілериту). Комплекс цих умов призводить до втрати стехіометрії браунмілериту ($Ca_4Al_2Fe_3O_{10-x}$, де x – коефіцієнт нестехіометрії) за рахунок відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} та супроводжується виділенням реакційноздатного FeO, який взаємодіє зі сполуками азоту до утворення нітридів заліза (Fe_8N, Fe_4N, Fe_2N).

Існування стехіометричного з'єднання Fe_8N в даний час оспорюється і на діаграмі стану Fe–N від точки його складу при 850 °C присутня майже вертикальна гілка кривої сольвусу [9], що вказує на можливість його розгляду як твердий розчин між j-Fe та Fe_4N. Саме нітриди заліза зберігаються у портландцементі і за гідратації є безпосередніми джерелами емісії аміаку. Потужність цих джерел визначається кількістю нітридів, що утворилися, і залежить від парціального тиску O_2 і температури взаємодії FeO зі сполуками азоту з утилізованих матеріалів, а також азотом з повітря. У дослідженнях [4, 5, 8] представлені теоретичні обґрунтування можливості синтезу нітридів заліза, а в роботі [3] проведено з позитивним результатом модельні експерименти ідентифікації нітридів заліза в шихтах «портландцемент-вугілля» при пропусканні через них азоту в діапазоні температур 800-1200 °C.

Обговорення шляхів вирішення проблеми. Сучасні цементні заводи, що утилізують значну кількість різних матеріалів, не зацікавлені вирішувати проблему виділення аміаку в процесі подальшої гідратації своєї продукції на підприємствах з виробництва бетонів, сухих будівельних сумішей або розчинів на об'єктах будівництва. Продукція таких заводів відповідає необхідним показникам, а контроль вмісту нітридів заліза не передбачено нормативними документами. Крім того, відмова від утилізації або впровадження додаткових технологічних заходів щодо можливого коригування газового середовища випалу не вигідна з техніко-економічних позицій. Тому вирішити проблему емісії на етапі виробництва портландцементу найближчим часом є малоймовірним.

У дослідженні [10] проаналізовано екологічні ризики від короткочасної ініціації емісії аміаку під час виробництва бетонів та за тривалої їх експлуатації. Наведені розрахунки показали, що у разі видалення основної частини аміаку (90 %) на ранніх стадіях гідратаційного твердіння портландцементу (1 година) ризик негативного впливу на людину знижується в 3,56 рази порівняно з умовами виробництва бетонних виробів, коли подібні заходи не проводилися та людина проживає у приміщенні з таких виробів протягом 35 років (інтенсивність виділень аміаку лінійно знижується цей період до нуля). Крім того, у дослідженні [10] звернено увагу на можливість усунення ризику впливу аміаку на працівника-виробника бетонних

виробів, оскільки можливе застосування заходів локальної вентиляції та засобів індивідуального захисту. Відповідно раціональні технологічні рішення, спрямовані на ліквідацію основної частини джерел емісії на ранніх стадіях гітратаційного твердіння портландцементу. Безумовно, що цілеспрямовані заходи подібного типу можуть бути вжиті лише в умовах великих підприємств, а повного вирішення проблеми досягти не вдасться через значне використання портландцементу на малих підприємствах та безпосередньо на місцях проведення будівельних робіт. Однак такий підхід здатний значною мірою усунути проблему. У той же час і великим заводам має бути вигідно або приписано санітарно-гігієнічними нормами вжиття додаткових заходів щодо ініціативного видалення аміаку з виробів, що виготовляються. Технологічні способи ініціативного видалення аміаку на ранніх стадіях гідратаційного твердіння портландцементу, які одночасно покращують експлуатаційні характеристики виробів та вигідні виробнику вже розробляються [11, 12]. Санітарно-гігієнічні служби досі не активні у вирішенні проблеми.

Авторами [7, 8, 11, 12] запропоновано застосовувати малі кількості азотнокислого кальцію (0,015-0,05 % від маси цементу) для прискорення гідролізу нітридів заліза у складі портландцементу. Добавка $Ca(NO_3)_2$ відома і застосовується як регулятор термінів твердіння та антиморозної, але у значних концентраціях (3-7 мас.%). Дія малих кількостей $Ca(NO_3)_2$ до зазначених досліджень була відома. Механізм гідролізу нітридів заліза в присутності малих добавок $Ca(NO_3)_2$ є самоприскорюючимся за рахунок можливості залучення у взаємодію кисню повітря, що видно на прикладі реакцій за участю Fe_2N:

$$16Fe_2N + 3Ca(NO_3)_2 + 106H_2O = 32Fe(OH)_3 + 3Ca(OH)_2 + 22NH_4OH \quad (1).$$

$$20Fe_2N + 3Ca(NO_3)_2 + 3O_2 + 128H_2O = 40Fe(OH)_3 + 3Ca(OH)_2 + 26NH_4OH \quad (2).$$

При такому розвитку взаємодії NH_4OH розкладається з виділенням мікробульбашок NH_3 і утворенням води, що потрібна для подальшого гідролізу і каталізує вплив на гідратаційне твердіння без зміни водоцементного співвідношення. Відповідно, мікропухирці барботують цементне тісто і проявляється розріджуючий пластифікуючий ефект, що забезпечує поліпшення розтікання і створення більш щільної мікроструктури цементного каменю. Більш того, зазначений ефект доповнюється за рахунок участі у взаємодії за реакцією (2) кисню, який у розчиненому вигляді присутній у воді замішування, адсорбований і затиснутий у глухих порах цементних частинок, що дозволяє продуктам гідратаційного твердіння рівномірно розподілятися в об'ємі цементного каменю і знижується пористість.

Не менш важливий у прикладному відношенні помічений ефект гідрофобізації поверхні зразків цементного каменю, який проявляється після 1 доби твердіння цементного тесту з малими добавками $Ca(NO_3)_2$. На думку вчених [8, 12] незмочуваність пояснюється окислювально-відновними явищами при перебігу реакцій (1) і (2), які впливають на формування подвійного електричного шару гідратованих частинок аж до перезарядки та зміни знака ξ потенціалу при коагуляційно-кристалізаційних процесах з розвитком електрогетерогенних контактів [13]. Зазначені ефекти забезпечують суттєве покращення фізико-механічних властивостей зразкам цементного тесту з добавкою 0,015-0,05 % $Ca(NO_3)_2$ порівняно із зразками «свідками» – без добавок: розширюється інтервал термінів схоплювання (початок схоплювання подовжується з 3 годин 15 хвилин до 3:30–3:50 години, кінець схоплювання відсувається від 4:30 до 4:40–4:55 години), межа міцності при стисканні зростає: після 2-х діб твердіння на 29 %, після 7 діб – на 5- 19%, після 28 діб – на 9-24%.

Крім того, авторами [8, 11, 12] досліджено сумісність $Ca(NO_3)_2$ з іншими типами модифікуючих добавок (фосфати, полікарбоксилати та інші) та показано ефективність комплексних добавок. В даний час подібний шлях ініціативного видалення основної кількості аміаку на ранніх стадіях гідратаційного твердіння портландцементу у поєднанні з одночасним поліпшенням властивостей цементного каменю є найбільш раціональним для застосування на великих бетонних заводах.

Висновки

Обговорювана проблема емісії аміаку з цементвмісних матеріалів і виробів з них продовжує розвиватися на територіях багатьох країн, в яких ведеться активне будівництво. Причина проблеми виникла у боротьбі за енергоресурсозбереження великих виробників портландцементу, коли утилізація багатьох видів матеріалів у обертових печах обумовлює комплекс специфічних умов для можливого синтезу в складі цементу нітридів заліза. Гіпотеза про нітриди заліза як основні джерела утворення аміаку при гідратаційному твердінні портландцементу теоретично обґрунтована, експериментально підтверджена в лабораторних дослідженнях і не має суперечностей в даний час.

Виділення аміаку з будівельних цементвмісних матеріалів і виробів на їх основі створює загрозу для безпечної життєдіяльності людини у зв'язку з кумулятивною дією цієї шкідливої речовини. Ризик негативного впливу на здоров'я людей може бути

значно зменшеним за рахунок ліквідації або суттєвого виснаження джерел виділення аміаку на початкових стадіях гідратаційного твердіння портландцементу. Застосування спеціальних добавок для ініціації видалення аміаку в початкових стадіях гідратаційного твердіння ефективне лише на великих заводах з виготовлення бетонів і виробів з них, де можливо встановлювати додаткову вентиляцію і передбачати нейтралізацію аміаку, який збирається. Для усунення причин утворення джерел емісії аміаку на заводах з виробництва портландцементу потрібно регламентувати вміст нітридів заліза у готовій продукції, що тягне за собою необхідність техніко-економічних заходів для корекції газового середовища випалу, розробку методів кількісного визначення концентрації нітридів заліза та нових технічних умов виробництва. На рівні бетонних заводів та великих споживачів портландцементу для виготовлення сухих будівельних сумішей також знадобиться необхідне техніко-приладове обладнання для організації вхідного контролю якості сировини на відповідність санітарно-гігієнічним сертифікатам. Подібні заходи дозволяють найповніше вирішити проблему емісії аміаку, але потребують привернення уваги фахівців, санітарно-гігієнічних служб передусім.

Література

1. *A study of the effects of post-combustion ammonia injection on Fly Ash Quality: characterization of ammonia release from concrete and mortars containing Fly Ash as a Pozzolanic admixture [Text] / Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl. // University of Kentucky Center for Applied Energy Research. – 2001. – 63 p.*

2. *Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure [Text] / Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang, T. Zhu // Environment International, 2006. – Volume 32, Issue 3. – P. 303-311.*

3. *Ammonia mission from cement concretes [Text] / S.P. Sivkov, I.S. Kudysheva // 19. Int. Baustofftagung: Conf. abstr. – Weimar, 2015. – Band 2. – P. 973-977.*

4. *The problem of emission of ammonia from concrete structures [Text] / V.N. Shimanov // Modern problems of science and education, 2012. – No. 5. – P. 105-112.*

5. *Теоретичне обґрунтування можливості утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру [Текст] / Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, А.М. Корогодська, О.В. Христич, В.М. Шумейко // Новітні технології, обладнання та системи управління у будівництві: Колективна монографія / Під заг. Ред. В.П. Сопова. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 34-41.*

6. *Основи професійної безпеки та здоров'я людини: підручник [Текст] / В.В. Березуцький [та ін.]; під ред. проф. В.В. Березуцького. – Харків: НТУ «ХПІ», 2018. – 553 с.*

7. *Hydration with concomitant ammonia emission in system portland cement – $Ca(NO_3)\cdot 2H_2O$ – weak solutions [Text] / S.M. Logvinkov, G.N. Shabanova, V.N. Shumeiko // «Ibausil» 20, International Bans-tofftagung 12-14 September 2018. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland: F.A. Finger-Institut fur Baustoffkunde, Baunhaus-Universitat Weimar. – Tagunsband 2. – P. 503-510.*

8. *Вплив добавки азотнокислого кальцію на емісію аміаку із цементного каменю [Текст] / Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, Т.В. Школьнікова, В.М. Шумейко // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 189-201.*

9. *The Fe–N (iron–nitrogen) system [Text] / H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987. – No.8. – P. 355-377.*

10. *Порівняльний аналіз екологічних ризиків від емісії аміаку при виробництві та експлуатації бетонних виробів [Текст] / С.М. Логвінков, Г.С. Попенко, Г.М. Шабанова, В.М. Шумейко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 58-62.*

11. *Електрокінетичні та мікроструктурні особливості гідратації портландцементу у присутності добавок у воді замішування [Текст] / В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, А.М. Корогодська, А.О. Нагорний Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14-24.*

12. *Electrokinetic and Microstructural Peculiarities of the Portland Cement Hydration with Microadditives [Text] / V.N. Shumejko, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov, A.N. Korohodska, Y.N. Pitak // Ce/papers. – 2023. – Vol. 6, No. 6. – P. 101-105.*

13. *Основи теорії твердіння, міцності, руйнування та довговічності портландцементу, бетону та конструкцій з них: у 3-х томах. Т.2. Теорія твердіння портландцементу [Текст] / А.М. Плугін, А.А. Плугін, О.А. Калінін [та інші]: під ред. А.М. Плугіна. – Київ: Наукова думка, 2012. – 224 с.*

References

1. Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl. (2001). A study of the effects of post-combustion ammonia injection on Fly Ash Quality: characterization of ammonia release from concrete and mortars containing Fly Ash as a Pozzolanic admixture. *University of Kentucky Center for Applied Energy Research*, 63 p.

2. Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang, T. Zhu (2006). Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. *Environment International, 32(3),* 303–311.

3. Sivkov S.P., Kudysheva I.S. (2015). Ammonia mission from cement concretes. *19. Int. Baustofftagung: Conf. abstr, Band 2,* 973-977.

4. Shimanov V.N. (2012). The problem of emission of ammonia from concrete structures. *Modern problems of science and education, 5,* 105-112.

5. Shabanova H.M., Logvinkov S.M., Korogodska A.M., Hristych O.V., Shumeiko V.M. (2016). Theoretical substantiation of the possibility of the formation of iron nitrides during the production of Portland cement clinker. *The latest technologies, equipment and management systems in construction: Collective monograph [ed. Prof. V.P. Sopova], HNUBA,* 34-41.

6. Fundamentals of occupational safety and human health: a textbook [ed. Prof. V.V. Berezutskogo], *Kharkiv: NTU «KhPI»*, 2018. 553 p.

7. Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Shumeiko V.N. (2018). Hydration with concomitant ammonia emission in system portland cement – $Ca(NO_3)\cdot 2H_2O$ – weak solutions. *«Ibausil» 20, International Bans-tofftagung 12-14 September. Institut fur Baustoffkunde, Baunhaus-Universitat Weimar, Tagunsband 2*, 503-510.

8. Shabanova H.M., Logvinkov S.M., Shkolnikova T.V., Shumeiko V.M. (2016). Effect of calcium nitrate addition on ammonia emission from cement stone. *Collection of scientific works of PJSC «UKRNDI Vognetriviv named after A.S. Berezhny», 116*, 189-201.

9. Wriedt H.A., Gokcen N.A., Nafziger R.H. (1987). The Fe–N (iron–nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8*, 355-377.

10. Logvinkov S.M., Popenko G.S., Shabanova G.M., Shumeiko V.M. (2017). Comparative analysis of environmental risks from ammonia emissions during production and operation of concrete products. *Bulletin of NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology, 48 (1269)*, 58-62.

11. Shumeiko V.M., Shabanova H.M., Logvinkov S.M., Korogodska A.M., Nagornyi A.O. (2016). Electrokinetic and microstructural features of Portland cement hydration in the presence of additives in mixing water. *Bulletin of NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology, 35 (1207)*, 14-24.

12. Shumeiko V.N., Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korohodska A.N., Pitak Y.N. (2023) Electrokinetic and Microstructural Peculiarities of the Portland Cement Hydration with Microadditives. *Ce/papers, 6 (6),* 101-105.

13. Plugin A.M., Plugin A.A., Kalinin O.A. [and others]: ed. Prof. A.M. Plugin. (2012). Fundamentals of the theory of hardening, strength, destruction and durability of Portland cement, concrete and structures made of them: in 3 volumes. T.2. Theory of Portland cement hardening. *Scientific opinion*, 224 p.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Борисенко О.М. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків.

Автор: ЛОГВІНКОВ Сергій Михайлович
доктор технічних наук, професор
Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова
E-mail – serhii.lohvinkov@kname.edu.ua
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5957-2386

Автор: ІВАЩЕНКО Марина Юріївна
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова
E-mail – marina.sh.225@gmail.com
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9202-6448

Автор: ШУМЕЙКО Віта Миколаївна
кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
E-mail – shum-vita@ukr.net
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0567-0946

Автор: МАКСИМЕНКО Олена Аркадіївна
кандидат технічних наук, доцент
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
E-mail – maximenkooa@ukr.net
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3730-2400

NEW SAFETY CHALLENGES OF CEMENT-CONTAINING BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS FROM THEM

S. Logvinkov[1], M. Ivashchenko[1], V. Shumeiko[2], O. Maksimenko[2]
[1] O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine
[2] National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

The article considers a new problem of harmful effects of Portland cement on humans due to the possibility of releasing ammonia during hydration hardening of materials and products based on it. It notes the relationship between the analyzed problem and the intensification of energy and resource saving at modern cement plants, which allows nitrogen-containing materials to enter Portland cement: as part of raw materials; with materials utilized in high-temperature zones of rotary kilns and as part of additives introduced during grinding of cement clinker. Probable sources of ammonia release from Portland cement during its hydration are analyzed in a logical sequence and taking into account the chemical specificity of various groups of nitrogen-containing compounds. The most theoretically substantiated and experimentally confirmed hypothesis is chosen about the synthesis of iron nitrides in high-temperature zones of rotary kilns for burning cement clinker – the main sources of subsequent ammonia emission during hydration of Portland cement. A set of conditions necessary for the synthesis of iron nitrides is considered. The debatable nature of the issue of the stability of stoichiometric iron nitride Fe_8N is indicated and it is proposed to consider it as a solid solution along with stoichiometric compounds Fe_4N and Fe_2N when analyzing chemical processes of hydration with the formation of ammonia. Possible solutions to the problem at the place of its occurrence - Portland cement plants – are discussed.

The expediency of depleting sources of ammonia emission at the initial stages of hydration hardening of Portland cement is shown, which significantly reduces the risk of harmful effects on the human body.

A method for eliminating the problem at large enterprises consuming Portland cement in significant quantities for the manufacture of dry building mixtures, concrete and products from them is selected. The essence of the method for proactively removing the main amount of ammonia emission sources at the initial stage of Portland cement hydration in the presence of the additive $Ca(NO_3)_2$ is described. Theoretical and practical arguments are presented about the positive effect of small amounts of $Ca(NO_3)_2$ on the formation of the microstructure and operational characteristics of cement stone, which additionally stimulates the implementation of the proposed method. The need for a comprehensive large-scale study of all possible manifestations of the analyzed problem with the involvement of specialists from sanitary and hygienic services is emphasized.

Key words: *life safety, building materials, safety issues, portland cement, ammonia.*